

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 11 月 22 日 (22.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/88008 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 18/10, KAISHA) [JP/JP]; 〒569-0806 大阪府高槻市明田町7番1号 Osaka (JP). ユニサンスター ビービー (UNI-SUNSTAR B.V.) [NL/NL]; NL-1077ZX アムステルダム アトリウム1エッヂー, ストラウインスキーラン 3019 Amsterdam (NL).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03119
- (22) 国際出願日: 2000 年 5 月 16 日 (16.05.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): サンスタ 技研株式会社 (SUNSTAR GIKEN KABUSHIKI
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山 賢太 (NAKAYAMA, Kenta) [JP/JP]; 〒569-0011 大阪府高槻市道鶴町5-5-1-907 Osaka (JP). 大野 仁 (OHNO, Hitoshi) [JP/JP]; 〒536-0014 大阪府大阪市城東区鶴野西3-6-1-509 Osaka (JP). 南堀 考志 (MINAMIHORI, Takashi) [JP/JP]; 〒569-1044 大阪府高槻市上土室 3-15-108-203 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: THERMOSETTING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱硬化性組成物

(57) Abstract: A thermosetting composition which comes to have, in particular, moderate elongation and excellent strength and hardness, and is usable in automotive body sealers and undercoats. The composition comprises: an acrylic sol comprising acrylic resin particles, a plasticizer, and a filler; one or more blocked isocyanate-terminated urethane prepolymers obtained by reacting one or more polyols with an excess polyisocyanate compound; and a hardener therefor. It is characterized in that at least part of the polyols for use in forming the isocyanate-terminated urethane prepolymers is accounted for by a polymer polyol or that at least part of the blocked isocyanate-terminated urethane prepolymers is accounted for by a blocked isocyanate-terminated urethane prepolymer obtained by reacting a polymer polyol with an excess polyisocyanate compound.

(57) 要約:

本発明は、特に適度の伸びと優れた強度および硬度を発揮し、自動車用のボディシーラーやアンダーコートに使用しうる熱硬化性組成物を提供する。

本発明の熱硬化性組成物は、アクリル樹脂粒子、可塑剤および充填剤からなるアクリルゾルに、ポリオールと過剰のポリイソシアネート化合物の反応で得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのブロック体およびその硬化剤を配合したもので、上記末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに用いるポリオールの少なくとも一部にポリマーポリオールを含ませるか、または末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのブロック体の少なくとも一部に、ポリマーポリオールと過剰のポリイソシアネート化合物の反応で得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのブロック体を含ませることを特徴とする。

WO 01/88008 A1



(74) 代理人: 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒  
540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMP  
ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CA, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書熱硬化性組成物技術分野

本発明は熱硬化性組成物、更に詳しくは、アクリル樹脂粒子、可塑剤および充  
5 填剤からなるアクリルゾルに、ポリオール成分としてポリマーポリオールを用い  
て製造される末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのブロック体とそ  
の硬化剤を配合したことから成り、たとえば自動車の組立ラインでの接合部や間  
隙部へのボディシーラーに適用した場合のシーリング硬化物性として、特に適度  
の伸びと優れた強度および硬度を発揮しうる熱硬化性組成物に関する。

背景技術

自動車の組立ラインにおけるシーリング施工は、プレス成形した鋼板を点溶接  
などの部分溶接で組み立てた後の気密、水密を保持するために行なわれ、通常、  
接合部や間隙部にボディシーラーが塗布されている。

かかるボディシーラーとして従来より、ポリ塩化ビニル（PVC）粉末を可塑  
15 剤に分散して成るPVCプラスチゾルが多用されていたが、主成分がPVCのため、  
熱、光などによって分解され易く（PVCの劣化により変色が起こり、外観  
不良が発生し）、その分解時に塩化水素を発生し、ひいては下地鋼板に錆、腐食  
をもたらす易いという欠点があった。また、近年の環境保護の観点から、PVC  
の廃棄、焼却の観点から代替材料が求められていた。

そこで、かかるPVCプラスチゾルの代替として、ポリオールと過剰のポリイ  
20 ソシアネート化合物の反応で得られる末端イソシアネート基（NCO）含有ウレ  
タンプレポリマーの遊離NCOをブロック化したもの（ブロック体）を主成分と  
する一液型熱硬化性ポリウレタン系シーラーの使用が試みられている。しかし、  
上述のシーリング施工での作業性調整のため、可塑剤等の液分が配合されるが、  
25 物性面でやや軟質となり、気密、水密保持に必要な十分な強靱性が得られない。

一方、アクリル樹脂粒子、可塑剤および充填剤からなるアクリルゾルに、ブ  
ロック化ポリイソシアネート化合物およびその硬化剤を配合した一液型熱硬化性ア  
クリルゾル組成物が提案されている（特公昭63-66861号公報参照）。こ

の組成物は、アクリルゾルの下地鋼板との接着性を改善せしめ、ブロック化ポリイソシアネート化合物がアクリル樹脂の欠点である柔軟性を向上させている。しかし、硬化剤として脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミンあるいは芳香族ポリアミンが開示されているが、これらのポリアミンは液状であるため、該組成物の200～400℃雰囲気下での長期間の貯蔵安定性が不良であり、その場合工業用のシーリング剤としては使用できない。また、ブロック化ポリイソシアネート化合物におけるブロック剤の解離温度を高温にすると、貯蔵安定性が得られるが、物性を得るのに高温（160℃以上）での加熱が必要となり、自動車製造ラインの省エネの観点からも望ましくない。

さらに、ポリイソシアネート構造であるため、強度は十分であっても、自動車用のボディシーラーとしての適度の伸びが得られず、また、イソシアネート官能基が多いため、高温長時間の加熱時には発泡が生じ易く、外観不良を招く傾向にある。これを改善するため、ウレタンプレポリマー構造にすると、発泡度合いは軽減されるが、汎用のポリオールを用いると、強度が不十分である。

#### 発明の開示

本発明者らは、従来のPVCプラスチックの代替品として、シーリング施工に要求される硬化物性を具備するアクリルゾル系の組成物を提供するため鋭意検討を進めたところ、上述のアクリルゾルに対して、ポリオール成分としてポリマーポリオールを用いて製造される末端NCO含有ウレタンプレポリマーのブロック体を配合すれば、特に硬さ、破断伸び率、弾性を兼備し、強伸度に優れたシーリング硬化膜を形成しうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、アクリル樹脂粒子、可塑剤および充填剤からなるアクリルゾルに、ポリオールと過剰のポリイソシアネート化合物の反応で得られる末端NCO含有ウレタンプレポリマーのブロック体（以下、ブロック化ウレタンプレポリマーと称す）およびその硬化剤を配合した熱硬化性組成物において、上記末端NCO含有ウレタンプレポリマーに用いるポリオールの少なくとも一部にポリマーポリオールを含ませるか、または末端NCO含有ウレタンプレポリマーのブロック体の少なくとも一部に、ポリマーポリオールと過剰のポリイソシアネート

化合物の反応で得られる末端NCO含有ウレタンプレポリマーのブロック体を含ませることを特徴とする熱硬化性組成物を提供するものである。

本発明におけるアクリル樹脂粒子としては、たとえばアクリル酸アルキルエステル（アルキルとしてメチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシルなど）もしくはメタクリル酸アルキルエステル（アルキルとしてメチル、エチル、ブチル、ラウリル、ステアリルなど）の単独重合体もしくは共重合体または他のアクリル系モノマー（メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸など）との共重合体の、通常、一次粒子のおよび／または一次粒子が凝集した二次粒子の粒径0.1～100 μmの樹脂粒子が挙げられる。

本発明における可塑剤としては、たとえばジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジヘプチルフタレート、ブチルフタルイルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル；ジオクチルアジペート、ジデシルアジペート、ジオクチルセバケートなどの脂肪族二塩基酸エステル；ポリオキシエチレングリコールジベンゾエート、ポリオキシプロピレングリコールジベンゾエートなどのポリグリコール安息香酸エステル；トリブチルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステル；フタル酸系、トリメリット酸系などのポリエステル系可塑剤；アルキル置換ジフェニル、アルキル置換ターフェニル、部分水添アルキルターフェニル、芳香族系プロセスオイル、パインオイルなどの炭化水素類が挙げられる。

本発明における充填剤としては、たとえばクレー、炭酸カルシウム（重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、表面処理炭酸カルシウム等）、炭酸マグネシウム、酸化チタン、焼石コウ、硫酸バリウム、亜鉛華、無水ケイ酸、マイカ粉、アスベスト、タルク、ペントナイト、シリカ、ガラス粉、ベンガラ、カーボンブラック、グラファイト粉、アルミナ、中空粒子、シラスバルーン、ガラスバルーン、プラスチックバルーン、セラミックバルーン、金属粉などが挙げられる。

本発明において、後記ブロック化ウレタンプレポリマーの製造に使用しうる汎用のポリオールとしては、たとえばポリオキシアルキレンポリオール、ポリエー

テルポリオール変性体、ポリテトラメチレンエーテルグリコールを含むポリエーテルポリオール；縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオールを含むポリエステルポリオール；その他ポリブタジエン系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール等が挙げられる。

5       また、本発明でのブロック化ポリウレタンプレポリマーにおけるポリオールの少なくとも一部（すなわち、全部または一部）に用いる上記ポリマーポリオールとしては、たとえば分子量1000～15000のポリエーテルポリオール（好ましくは分子量5000未満のものと、分子量5000以上のものとの混合物）

10       （特にポリオキシアルキレンポリオール、就中、ポリオキシアルキレンエーテルポリオールが好ましい）の中で、アクリロニトリル単独またはアクリロニトリルとスチレン、アクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよび酢酸ビニル、さらに必要に応じて $\alpha$ -メチルスチレン、ジメチルスチレン、ハロゲン化スチレンなどのスチレン誘導体、ブタジエン、イソブレンなどのオレフィン、メタクリロニトリル、ブチルアクリレート、ベンジルメタクリレートなどの  
15       アクリル誘導体、マレイン酸ジエステル、イタコン酸ジエステルなどの不飽和脂肪酸エステル等の群から選ばれる少なくとも1種との混合モノマーを重合乃至グラフト重合させたもの（この場合、ポリエーテルポリオール1モルに対し、アクリロニトリル単独または混合モノマー5モル以上を使用）が挙げられる。なお、  
20       上記アクリロニトリル単独または混合モノマーの重合体を別途調製し、これをポリエーテルポリオールに添加してもよい。

      本発明で使用するブロック化ウレタンプレポリマーは、その製造段階で上記のポリマーポリオールを用いたことを特徴とし、以下に示す態様によって調製することができる。

25       （1）上記ポリマーポリオール単独または該ポリマーポリオールと上記ポリオールの混合物（ポリマーポリオールの混合比率が全ポリオール成分中10重量%以上に設定）に過剰のポリイソシアネート化合物を反応させて、末端NCO含有ウレタンプレポリマーを得た後、続いて適当なブロック剤を反応させて（ブロック化を行い）、目的とするブロック化ウレタンプレポリマーを得る。

(2) 上記(1)の態様において、ポリマーポリオールとポリオールのそれぞれに、過剰のポリイソシアネート化合物を反応させ、次いでブロック剤でブロック化を行い、得られるブロック化ウレタンプレポリマーを混合する(前者プレポリマー/後者プレポリマーの重量比を1/9~10/0に設定;前者プレポリマーの比率が1未満では硬化物性の強度あるいは伸びが得られない)。

上記ポリイソシアネート化合物としては、たとえばトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-または2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサレンジイソシアネート(HDI)、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル2, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル2, 6-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トルイレンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 3-または1, 4-キシリレンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン等が挙げられる。

上記ブロック剤としては、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール;フェノール、クレゾール、キシレノール、p-ニトロフェノール、アルキルフェノールなどのフェノール類;マロン酸メチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン化合物;アセトアミド、アクリルアミド、アセトアニリドなどの酸アミド類;コハク酸イミド、マレイン酸

イミドなどの酸イミド；2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；2-ピロリドン、 $\epsilon$ -カプロラクタムなどのラクタム類；アセトキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトアルドキシムなどのケトンまたはアルデヒドのオキシム類；その他エチレンイミン、重亜硫酸塩等が挙げられる。

本発明における上記ブロック化ウレタンプレポリマーの硬化剤としては、分子中にNCOと反応しうる官能基（ $\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}$ 、 $\text{OH}$ など）を2個以上有する化合物が使用されてよく、たとえばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ポリオキシプロピレンアミンなどの脂肪族ポリアミン； $m$ -キシリレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、イソホロンジアミンなどの芳香族もしくは脂環族ポリアミン；トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}$ ， $\text{N}'$ ， $\text{N}'$ -テトラ（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）エチレンアミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}$ ， $\text{N}'$ ， $\text{N}'$ -テトラ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}$ ， $\text{N}'$ -トリ（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}$ ， $\text{N}'$ -トリ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}'$ -ジ（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}'$ -ジ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、 $\text{N}$ -（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、 $\text{N}$ -（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}$ ， $\text{N}'$ ， $\text{N}'$ ， $\text{N}''$ -ペンタ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）ジエチレントリアミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}$ ， $\text{N}'$ ， $\text{N}'$ -テトラ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）ジエチレントリアミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}$ ， $\text{N}'$ -トリ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）ジエチレントリアミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}'$ -ジ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）ジエチレントリアミン、 $\text{N}$ -（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）ジエチレンジトリアミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}$ ， $\text{N}'$ ， $\text{N}'$ ， $\text{N}''$ ， $\text{N}''$ -ヘキサ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）トリエチレンテトラミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}$ ， $\text{N}'$ ， $\text{N}'$ -テトラ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）ヘキサメチレンジアミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}'$ -ジ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）ヘキサメチレンジアミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}$ ， $\text{N}'$ ， $\text{N}'$ -テトラ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）- $m$ -キシリレンジアミン、 $\text{N}$ ， $\text{N}'$ -ジ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）- $m$ -キシ



リレンジアミン、N, N, N', N' -テトラ ( $\beta$ -ヒドロキシプロピル) イソ  
 ホレンジアミン、N, N, N' -トリ ( $\beta$ -ヒドロキシプロピル) イソホレンジ  
 アミンなどのポリアミン付加体；3, 9-ビス (3-アミノプロピル) -2, 4,  
 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン系化合物；エチレングリコ  
 ール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコ  
 ール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 4-ブタンジオール、1, 6-  
 ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、  
 ジグリセリンなどのポリヒドロキシ化合物等が挙げられ、これらの群から選ばれ  
 る1種または2種以上の混合物を使用する。

さらに硬化剤として、下記群 (A), (B), (C) に示されるものも使用す  
 ることができる。

(A) アジピン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒ  
 ドラジド、1, 3-ビス (ヒドラジノカルボエチル) -5-イソプロピルヒダン  
 トイン、エイコサン二酸ジヒドラジド、ハイドロキノンジグリコール酸ジヒドラ  
 ジド、レゾルシノールジグリコール酸ジヒドラジド、4, 4'-エチリデンビス  
 フェノールジグリコール酸ジヒドラジドなどのジヒドラジド化合物；ジシアンジ  
 アミド；4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン；イミダゾール、2-n-ヘプ  
 タンデシルイミダゾールなどのイミダゾール化合物；メラミン；ベンゾグアナミ  
 ン；N, N'-ジアルキル尿素化合物；N, N'-ジアルキルチオ尿素化合物；  
 ジアミノジフェニルメタン、ジアミノビフェニル、ジアミノフェニール、フェニ  
 レンジアミン、トリレンジアミン、ドデカンジアミン、デカンジアミン、オクタ  
 ンジアミン、テトラデカンジアミン、ヘキサデカンジアミン、ヒドラジド系ポリ  
 アミンなどの融点60℃以上の常温固形のポリアミンが挙げられる。

(B) ポリアミン系変性化合物：

具体例として、脂肪族ポリアミン (a) (たとえばジメチルアミノプロピルア  
 ミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジプロピルアミノプロピルアミン、ジブ  
 チルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチ  
 ルアミン、ジプロピルアミノエチルアミン、ジブチルアミノエチルアミン、トリ

メチルヘキサメチレンジアミン、ジアミノプロパンなど)と $\text{NH}_2$ もしくは $\text{NH}$ 基を少なくとも1個有する環状構造のアミンもしくは芳香族ポリアミン (b)

(たとえばメタキシリレンジアミン、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、フェニレンジアミン、トルイレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、ベンジルアミン、シクロヘキシルアミンなどのポリアミンおよびモノアミン類)とジイソシアネート化合物 (c) (たとえばイソホロンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、2, 4-トルイレンジイソシアネート、2, 6-トルイレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなど)の反応生成物 [ここで、各反応成分の比率は、(a) 1モル、(b) 0.02~3モル、および

(a)と(b)の $\text{NH}_2$ および/または $\text{NH}$ /(c)の $\text{NCO}=1/1\sim 1.2$ となるように選定し、芳香族炭化水素、アルコール、ケトンなどの溶媒中で室温乃至160℃にて反応させればよい]や上述の脂肪族ポリアミン (a)とアミン (b)とエポキシド化合物 (d) (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ヘキサヒドロビスフェノールA、カテコール、レゾルシン、トリヒドロキシビフェニル、ベンゾフェノン、ヒドロキノン、テトラメチルビスフェノールAなどの多価フェノールとエピクロルヒドリンを反応して得られるグリシジルエーテル;グリセリン、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコールなどの脂肪族多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応して得られるポリグリシジルエーテル;p-オキシ安息香酸、オキシナフトエ酸などのヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応して得られるグリシジルエーテルエステル;フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、重合脂肪酸などのポリカ

ルボン酸から誘導されるポリグリシジルエステル；アミノフェノール、アミノアルキルフェノールから誘導されるグリシジルアミノグリシジルーエーテル；アミノ安息香酸から誘導されるグリシジルアミノグリシジルエステル；アニリン、トルイジン、トリプロムアニリン、キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンから誘導されるグリシジルアミン；エポキシ化ポリオレフィン、グリシジルヒダントイン、グリシジルアルキルヒダントイン、トリグリシジルシアヌレート、ブチルグリシジルーエーテル、フェニルグリシジルーエーテル、アルキルフェニルグリシジルーエーテル、安息香酸グリシジルエステル、スチレンオキサイドなどのモノエポキシド等)の反応生成物〔ここで、各反応成分の比率は、(a) 1モル、(b) 0.5~5モル、(a)と(b)の $\text{NH}_2$ および/または $\text{NH}/$ (d)のエポキシ基=1/0.3~0.9、および(a)と(b)の $\text{NH}_2$ および/または $\text{NH}/$ (c)の $\text{NCO}$ =1/0.15~1.35となるように選定し、先ず(b)の一部または全部と(d)を要すれば上記の溶媒中、60~120℃で付加反応させ、次いで(a)と残りの(b)と(c)を加え、上記の溶媒中で室温乃至160℃にて反応させればよい〕が挙げられる。

(C) その他のポリアミン系変性化合物：

具体例として、上述の脂肪族ポリアミン、環状構造のアミンもしくは芳香族ポリアミンの群から選ばれる1種または2種以上とエポキシ化合物(たとえば、エポキシ基を分子中に1個乃至2個以上有する、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリエステル型エポキシ樹脂、ポリエーテル型エポキシ樹脂など)の付加反応物に、フェノール化合物(たとえばフェノール樹脂、レゾールノボラック樹脂など)および/またはポリカルボン酸化合物(たとえばアジピン酸、セバチン酸、ドデカン酸、アゼライン酸など)を反応させて、アミノ基をマスクして不活性化したもの〔ここで、通常、ポリアミンのアミノ基1当量に対しエポキシ化合物のエポキシ基を0.7~1.5当量で付加反応させ、次いで該付加反応物1重量部に対しフェノール化合物またはポリカルボン酸化合物0.04~0.5重量部を反応させて、活性アミノ基をマスクする；得られる反応生成物は60℃未満の温度で不活性であり、60℃を越える80℃以上で活性

化する]が挙げられる。

これら硬化剤の使用量は通常、ブロック化ウレタンプレポリマーのNCOに対し1.0～3.0当量となるように選定すればよい。

本発明に係る熱硬化性組成物は、上述のアクリル樹脂粒子、可塑剤、充填剤、  
5 ブロック化ウレタンプレポリマーおよび硬化剤を配合し、これらを一括混合した系で構成される。この場合、アクリル樹脂粒子とブロック化ウレタンプレポリマーの重量比は通常、20/1～1/20となるように選定すればよい。ブロック化ウレタンプレポリマーの量が、上記の上限値を越えると、プラスチックの特長である取扱い作業性に関係する粘度、粘性などの流動特性が悪化するなど、作業性や塗布作業性が損なわれ、また上記の下限値を下回ると、硬化物の強伸度物性が所望通りにならず、下地に対する接着性が損なう傾向にある。

さらに必要に応じて、吸湿剤（酸化カルシウム、モレキュラーシーブスなど）、  
揺変性賦与剤（有機ペントナイト、フェームドシリカ、ステアリン酸アルミニウム、金属石ケン類、ヒマシ油誘導体など）、安定剤〔2,6-ジ-tert-ブチル-  
15 4-メチルフェノール、2,2-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケルなど〕、硬化促進剤（ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸鉛、オクチル酸ビスマスなど）、溶剤（ナフサ、パラフィンなどの高沸点炭化水素系溶剤）、エポキシ樹脂等を適宜選択して添加してもよい。

#### 20 発明を実施するための最良の形態

次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例1～3および比較例1～4

##### (1) ブロック化ウレタンプレポリマーの製造

下記表1に示す重量部数のポリオール成分とポリイソシアネート化合物（MD  
25 I）を、それぞれNCO/OH=2.2となるように80℃で5時間反応させて、末端NCOウレタンプレポリマーを得た後、触媒の存在下に表示重量部のメチルエチルケトキシムを50℃で5時間反応させて、No. 1～5のブロック化ウレタンプレポリマーを得る（No. 5が本発明に相当）。

なお、用いたポリオール成分は、以下の通りである。

EL-3030：旭硝子（株）製の分子量3000、 $f$ （官能価）=3のポリエーテルポリオール

EL-5030：同（株）製の分子量5000、 $f$ =3のポリエーテルポリオール

FA-932：三洋化成（株）製の分子量7000、 $f$ =3のポリエーテルポリオール

PML-3010：旭硝子（株）製の分子量10000、 $f$ =3のポリエーテルポリオール

ポリマーポリオール：旭硝子（株）製「EL-920」、分子量4900、 $f$ =3のポリオキシアルキレンエーテルポリオールにアクリロニトリルとステレンの混合モノマーをグラフト重合させたもの

表1

No.	1	2	3	4	5
EL-3030	100	—	—	—	—
EL-5030	—	100	—	—	—
FA-932	—	—	100	—	—
PML-3010	—	—	—	100	—
ポリマーポリオール	—	—	—	—	100
MDI	27.8	16.4	12	8.2	12.3
メチルエチルケトン	11.1	6.5	4.4	3.3	4.9

## （2）ボディシーラーの調製

下記表2に示す重量部数の各成分を、減圧下で混練してボディシーラーを得る。

## （3）性能試験（結果は表2に併記する）

厚み2～3mmのシート状に塗布し、140℃で60分間焼付けた後、ダンベル2号にて引張速度50mm/分で伸び率（%）、強度（MPa）および硬度（Hs）を測定する。なお、伸び率 $\geq 150$ 、強度 $> 1.0$ 、硬度 $> 50$ を合格値とする。

表 2

	実 施 例			比 較 例			
	1	2	3	1	2	3	4
アクリル樹脂粒子	10	10	10	10	10	10	10
ジイソニルアタレート	25	25	25	25	25	25	25
炭酸カルシウム	52.5	52.5	52.5	51	52.5	52.5	53
ブロッカイ化ウレタン <sup>®</sup> プレポリマー							
No. 1	—	—	—	10	—	—	—
No. 2	—	5	5	—	10	—	—
No. 3	—	—	—	—	—	10	—
No. 4	—	—	—	—	—	—	10
No. 5	10	5	5	—	—	—	—
ポリオキシプロピレンアミン(注1)	1.5	1.5	—	3	1.5	1.5	1
ポリアミン系変性化合物(注2)	—	—	1.5	—	—	—	—
酸化カルシウム	1	1	—	1	1	1	1
伸び率 (%)	150	180	150	130	200	350	450
強 度 (MPa)	1.9	1.3	2.2	1.3	1.1	0.9	0.6
硬 度 (Hs)	62	55	65	50	40	30	25

表 2 中、

注 1) 大都産業 (株) 製「ジェファーミン T-403」

5 注 2) 旭電化工業 (株) 製「アデカハードナー EH4070S」

なお、実施例 1 のボディシーラーは高粘度を示すのに対し、実施例 2 のように No. 2 と No. 5 のプレポリマーブロック体の併用によって、適度の粘度で作業性に極めて良好であった。

#### 産業上の利用の可能性

10 本発明の熱硬化性組成物は、塗装面、電着塗装面に十分接着し、主に自動車の組立ラインで用いるボディシーラーとして有用である。さらに、自動車のアンダーコートやその他金属材料等のコーティング材、接着剤として使用することができる。

### 請求の範囲

1. アクリル樹脂粒子、可塑剤および充填剤からなるアクリルゾルに、ポリオールと過剰のポリイソシアネート化合物の反応で得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのブロック体およびその硬化剤を配合した熱硬化性組成物において、上記末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに用いるポリオールは、少なくとも一部にポリマーポリオールを含ませるか、または末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのブロック体の少なくとも一部に、ポリマーポリオールと過剰のポリイソシアネート化合物の反応で得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのブロック体を含ませることを特徴とする熱硬化性組成物。

2. ポリマーポリオールが、ポリエーテルポリオールの中で、アクリロニトリル単独またはアクリロニトリルとスチレン、アクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよび酢酸ビニルの群から選ばれる少なくとも1種との混合モノマーを重合乃至グラフト重合させたものである請求の範囲1に記載の熱硬化性組成物。

3. ポリエーテルポリオールが、ポリアルキレンエーテルポリオールである請求の範囲2に記載の熱硬化性組成物。

4. ポリエーテルポリオールの分子量が、1000～15000である請求の範囲2または3に記載の熱硬化性組成物。

5. ポリエーテルポリオールが、分子量5000未満のものと、分子量5000以上のものとの混合物である請求の範囲2または3に記載の熱硬化性組成物。

6. アクリル樹脂粒子と末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのブロック体との重量比が、20/1～1/20である請求の範囲1乃至5のいずれか1つに記載の熱硬化性組成物。

7. 硬化剤が、脂肪族ポリアミンとNH<sub>2</sub>もしくはNH基を少なくとも1個有する環状構造のアミンもしくは芳香族ポリアミンとジイソシアネート化合物の反応生成物である請求の範囲1乃至6のいずれか1つに記載の熱硬化性組成物。

8. 硬化剤が、脂肪族ポリアミン、環状構造のアミンもしくは芳香族ポリアミ

ンの群から選ばれる 1 種または 2 種以上とエポキシ化合物の付加反応物に、フェノール化合物および／またはポリカルボン酸化合物を反応させて、アミノ基をマスクして不活性化したものである請求の範囲 1 乃至 6 のいずれか 1 つに記載の熱硬化性組成物。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03119

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G18/10, C08L75/04, C09K3/10, C09D5/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G18/10, C08L75/04-75/12, C09K3/10, C09D5/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5155154 A (Dr.Alois Stankiewicz GmbH), 13 October, 1992 (13.10.92), Claims & JP, 61-130319, A & DE, 3442646, A	1-8
A	JP 59-78279 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 07 May, 1984 (07.05.84), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 59-120651 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 July, 1984 (12.07.84), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 2-86641 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 27 March, 1990 (27.03.90), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 55-118948 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 September, 1980 (12.09.80), Claims (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 August, 2000 (07.08.00)Date of mailing of the international search report  
15 August, 2000 (15.08.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03119

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-31412 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 04 February, 1997 (04.02.97), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 10-168266 A (Kyoisha Chem. Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08G18/10, C08L75/04, C09K3/10, C09D5/34		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08G18/10, C08L75/04-75/12, C09K3/10, C09D5/34		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5155154, A (Dr. Alois Stankiewicz GmbH) Oct. 13, 1992 (13. 10. 92) Claims & JP, 61-130319, A & DE, 3442646, A	1-8
A	JP, 59-78279, A (三洋化成工業株式会社) 7. 5月. 1984 (07. 05. 84) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	07. 08. 00	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区蔵が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 健史 電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 59-120651, A (三洋化成工業株式会社) 12. 7月. 1984 (12. 07. 84) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 2-86641, A (三洋化成工業株式会社) 27. 3月. 1990 (27. 03. 90) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 55-118948, A (三洋化成工業株式会社) 12. 9月. 1980 (12. 09. 80) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 9-31412, A (三洋化成工業株式会社) 4. 2月. 1997 (04. 02. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 10-168266, A (共栄社化学株式会社) 23. 6月. 1998 (23. 06. 98) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8